

24.09.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 11 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月29日
Date of Application:

出願番号 特願2003-338664
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-338664]

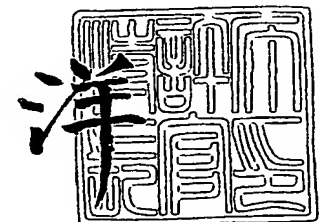
出願人 独立行政法人科学技術振興機構
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



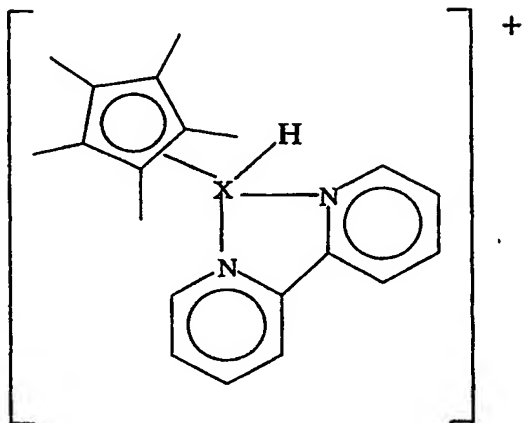
【書類名】 特許願
【整理番号】 KJ-15-012
【提出日】 平成15年 9月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 35/02
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府豊中市利倉西 2-9-7-101
 【氏名】 福住 俊一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東 4-24-1 ジュネスシャトー (I) 2
 03
 【氏名】 小江 誠司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東 5-19-8-408
 【氏名】 末延 知義
【特許出願人】
 【識別番号】 396020800
 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
【代理人】
 【識別番号】 100095832
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 細田 芳徳
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 050739
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式(I):

【化 1】



(I)

(式中、Xは、金属原子を示す)
で表される金属ヒドリド錯体からなる光酸発生剤。

【請求項 2】

式(I) において、Xがイリジウム、ルテニウム、ロジウムまたはコバルトである請求項 1 記載の光酸発生剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】光酸発生剤

【技術分野】

【0001】

本発明は、光酸発生剤に関する。さらに詳しくは、光を照射すると効率よく酸を発生する光酸発生剤に関する。光酸発生剤は、化学増幅フォトレジスト、液晶カラーフィルタなどに好適に使用しうるものである。

【背景技術】

【0002】

化学増幅型フォトレジストや、液晶用カラーフィルタに用いられる光酸発生剤としては、従来、パラメトキシスチリルトリアジンが知られている（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

しかし、パラメトキシスチリルトリアジンは、高感度であるが、溶媒に対する溶解性や相溶性が悪いという欠点がある。

【0004】

【非特許文献1】ジー・ポーラーズ(G. Pohlers)ら「ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chem. Mater.)」1997年9巻6号1353-1361頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、可視光に対して高感度であるとともに、有機溶媒や水に対する溶解性に優れた光酸発生剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

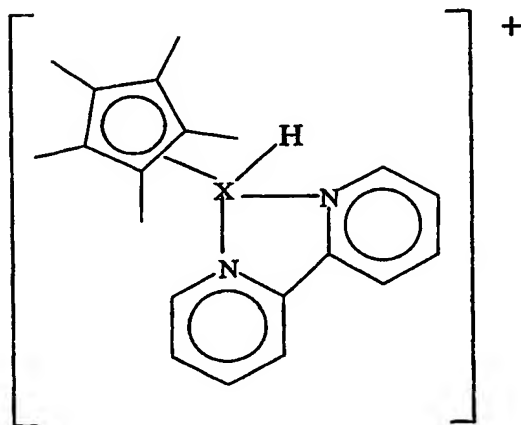
【0006】

本発明は、

式(I):

【0007】

【化1】



【0008】

(式中、Xは、金属原子を示す)

で表される金属ヒドリド錯体からなる光酸発生剤に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の光酸発生剤は、可視光に対して高感度であるとともに、有機溶媒や水に対する

溶解性に優れるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の光酸発生剤は、式(I) で表される金属ヒドリド錯体〔以下、単に「金属ヒドリド錯体」という〕からなる。式(I) において、Xは、金属原子を示す。好適な金属原子の例としては、イリジウム、ルテニウム、ロジウムおよびコバルトが挙げられるが、これらの中では、イリジウムが好ましい。

【0011】

金属ヒドリド錯体は、可視光に対して高感度であるとともに、優れた有機溶媒や水に対する溶解性を呈するものである。したがって、本発明の光酸発生剤は、金属ヒドリド錯体のみからなるものであってもよく、あるいは金属ヒドリド錯体を有機溶媒や水に溶解させたものであってもよい。

【0012】

有機溶媒の例としては、アセトニトリル；メタノール、エタノールなどに代表される1級アルコール；イソプロピルアルコールなどに代表される2級アルコール、t-ブチルアルコールなどに代表される3級アルコール、エチレングリコールなどに代表される多価アルコール、ジメチルホルムアミド；ジメチルスルホキシド；酢酸エチルなどの極性有機溶媒が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【0013】

本発明の光酸発生剤が金属ヒドリド錯体の溶液である場合、その溶液における金属ヒドリドの濃度は、特に限定されないが、通常、0.1 ～ 5重量%、好ましくは0.5 ～ 3重量%であることが望ましい。

【0014】

なお、金属ヒドリド錯体は、例えば、ワタナベ(Watanabe)ら「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.)2003年, 125(14) 巻, 4149-4154 頁の4150頁に記載の方法にしたがって容易に合成し、容易に入手しうる化合物である。

【実施例】

【0015】

以下に、本発明の金属ヒドリド錯体を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

【0016】

製造例 1

ワタナベ(Watanabe)ら「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(J. Am. Chem. Soc.)2003年, 125(14) 巻, 4149-4154 頁の4150頁に記載の方法にしたがって、イリジウムヒドリド錯体を調製した。

【0017】

得られた化合物がイリジウムヒドリド錯体であることは、得られた化合物の¹H-NMRデータが前記文献の4150頁に記載の¹H-NMRデータと一致することによって確認された。

【0018】

実施例 1

製造例 1 で得られたイリジウムヒドリド錯体を脱気されたメタノールに溶解させ、イリジウムヒドリド錯体の濃度が 2.4×10^{-4} Mの溶液を調製した。

【0019】

得られた溶液に波長λが430nm であるレーザー光線を10mJ/パルスで照射してイリジウムヒドリド錯体を励起させ、レーザー光線の照射から10μs、4msまたは12ms経過後の波長300 ～ 800nm における過渡吸収スペクトルを調べた。その結果を図1に示す。

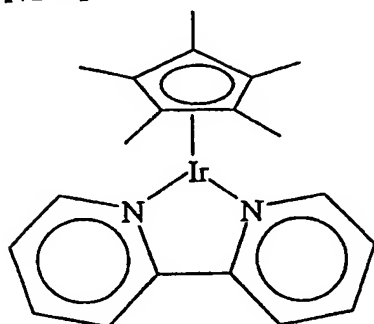
【0020】

図1において、○印は、レーザー光線の照射から10μs経過後のデータ、△印はレーザー光線の照射から4ms経過後のデータ、□印はレーザー光線の照射から12ms経過後のデータである。これらの過渡吸収スペクトルは、文献〔エム・ラドウィッグ(M. Ladwig)ら「

ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリ(J.Organomet. Chem.)」1992年439巻1号79-90 頁]に記載の吸収スペクトルと対比した結果、式(II):

【0021】

【化2】



(II)

【0022】

で表されるイリジウム錯体（以下、単に「イリジウム錯体」という）であることが確認された。

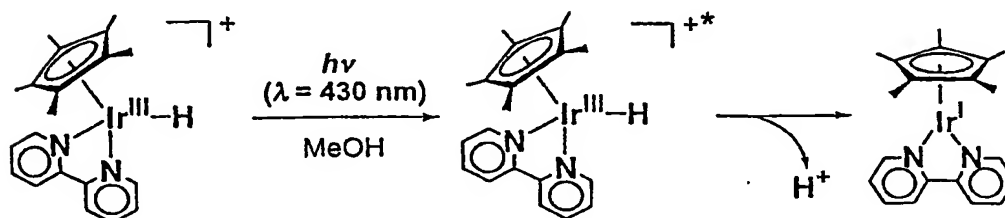
【0023】

また、図1に示された結果から、イリジウムヒドリド錯体の脱プロトン、その励起状態で起こり、このイリジウムヒドリド錯体は、以下のスキーム1:

【0024】

【化3】

スキーム1



【0025】

で表されるように、レーザー光線を照射すると効率よく酸を発生するので、光酸発生剤として効率よく作用するものであることがわかる。

【0026】

実施例2

製造例1で得られたイリジウムヒドリド錯体を脱気されたメタノールまたはCH₃ODに溶解させ、イリジウムヒドリド錯体の濃度が2.4 × 10⁻⁴ Mの溶液を調製した。

【0027】

得られた溶液に波長430nmのレーザー光線を10mJ/パルスで照射してイリジウムヒドリド錯体を励起させ、波長490nmにおける吸光度の経時変化を調べた。その結果を図2に示す。

【0028】

図2には、脱気されたメタノール（図中、○印）およびCH₃OD（図中、黒色○印）中で、レーザー光線をイリジウムヒドリド錯体に照射することによって生成したイリジウム錯体の過渡吸収スペクトルにおける波長490nmにおける減衰が示されている。この減衰は、二次反応速度論に従っている。

【0029】

図2に示された結果から、メタノール(CH₃OH)の代わりにCH₃ODを用いた場合には、イ

リジウム錯体の減衰速度は、いちじるしく遅くなることがわかる。

【0030】

なお、図2において、右上に挿入されている図は、イリジウムヒドリド錯体にレーザー光線を照射したときの吸光度の2次プロット（吸光度の逆数の時間依存性）を示す図である。図2に示された2次プロットの傾きから、大きな速度論的重水素同位体効果（ $k_H / k_D = 8.2$ ）が求められた。

【0031】

実施例3

実施例1と同様にして、イリジウムヒドリド錯体を脱プロトン化させることによってイリジウム錯体およびプロトンを生成させた後、このイリジウム錯体をメタノール中でトリフルオロメタンスルホン酸によってプロトン化させたところ、基底状態のイリジウムヒドリド錯体が生成した。

【0032】

種々の濃度（ $3.0 \times 10^{-5} M$, $3.9 \times 10^{-5} M$, $4.8 \times 10^{-5} M$ または $5.6 \times 10^{-5} M$ ）のトリフルオロメタンスルホン酸の存在下で、イリジウムヒドリド錯体 $2.4 \times 10^{-4} M$ の波長490nm における過渡吸収スペクトルの吸光度減衰の経時変化を調べた。その結果を図3(a)に示す。また、この吸光度減衰の経時変化から求めた1次反応速度定数のトリフルオロメタンスルホン酸の濃度依存性を図3(b)に示す。

【0033】

図3(a)に示されるように、イリジウムヒドリド錯体の過渡吸収スペクトルの減衰は、トリフルオロメタンスルホン酸（ $3.0 \times 10^{-5} M$, $3.9 \times 10^{-5} M$, $4.8 \times 10^{-5} M$ または $5.6 \times 10^{-5} M$ ）の存在下では、1次反応速度論に従うようになることがわかる。

【0034】

また、図3(b)に示された結果から、1次反応速度定数は、トリフルオロメタンスルホン酸の濃度の増大に対して直線的に増加することがわかる。

【0035】

これらの結果から、イリジウムヒドリド錯体に可視光を照射すれば、イリジウムヒドリド錯体の脱プロトン化およびイリジウム錯体のプロトン化が生じることがわかる。

【0036】

実施例4

イリジウムヒドリド錯体を脱気されたメタノールに溶解させ、イリジウムヒドリド錯体の濃度が $1.5 \times 10^{-4} M$ の溶液を調製した。

【0037】

次に、得られた溶液に波長355nm のレーザー光線を1.5mJ /パルスで照射してイリジウムヒドリド錯体を励起させ、イリジウムヒドリド錯体の励起状態の生成およびその光酸発生をピコ秒レーザー閃光分解による過渡吸収スペクトル変化によって観測した。その結果を図4に示す。なお、図4において、各過渡吸収スペクトルは、それぞれ、図中の矢印の方向に経過した時間における結果を示す。

【0038】

図4に示されたピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの結果から、レーザー光線の照射から100ps までは、波長500nm に吸収極大を持つイリジウムヒドリド錯体の励起状態の生成に由来する吸収帯の増大が認められることがわかる。

【0039】

実施例5

実施例4と同様にして、イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長500nm における吸光度の増大の経時変化を200ps まで調べた。その結果を図5に示す。

【0040】

図5に示された結果から、この吸光度変化は、一次速度論に従い、一次反応速度定数が $1.4 \times 10^{10} s^{-1}$ であると決定された。

【0041】

実施例 6

実施例 4 と同様にして、イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長575nm における吸光度の増大の経時変化を光線照射から4000psまで調べた。その結果を図 6 に示す。なお、図 6 において、その右下に記載の挿入図において、a はイリジウムヒドリド錯体の場合の吸光度の経時変化の一次プロット、b はイリジウムヒドリド錯体の重水素化体の場合の吸光度の経時変化の一次プロットを示す。

【0042】

図 6 に示された結果から、光線照射から4000ps経過時には、イリジウムヒドリド錯体の励起状態からの光酸発生により、イリジウムヒドリド錯体からプロトンが脱離したイリジウム錯体の生成に由来する過渡吸収スペクトルが増大していることがわかる。また、この吸光度変化は一次速度論に従い、一次プロットの傾きから求められたイリジウムヒドリド錯体の励起状態からの光酸発生速度が $8.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であると決定された。

【0043】

実施例 7

イリジウムヒドリド錯体を脱気された CD_3OD に濃度が $8.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ となるように溶解させた溶液0.6mL に、波長430nm の単色可視光線を照射し、イリジウムヒドリド錯体の水素と重水素との光誘起交換反応におけるイリジウムヒドリド錯体濃度の仕込み濃度との比 ($[1]/[1]_0$) の経時変化を調べた。その結果を図 7 に示す。

【0044】

図 7 に示された結果から、イリジウムヒドリド錯体の CH_3OD 溶液に定常状態で光線を照射したときには、図 7 の領域 a に示されるように、イリジウムヒドリド錯体の水素化物のプロトンによる -10.7 ppm における ^1H -NMRシグナルが光線照射時間の経過とともに消失することがわかる。

【0045】

次に、光線を照射した溶液0.6mL に、水 [$\text{H}_2\text{O} / \text{CD}_3\text{OD} = 1 : 4$ (容量比)] 0.15mL を添加し、暗所で保ったところ、図 7 の領域 b に示されるように、 ^1H -NMRのシグナルに変化が生じなかった。

【0046】

さらに、前記溶液に波長430nm の単色可視光線をサンプルに照射すると、図 7 の領域 c に示されるように、イリジウムヒドリド錯体の水素化物のプロトンが再度現れた。

【0047】

さらに、前記溶液0.75mLに、水 [$\text{H}_2\text{O} / \text{CD}_3\text{OD} = 1 : 2$ (容量比)] 0.15mL を添加し、波長430nm の単色可視光線をサンプルに照射すると、図 7 の領域 d に示されるように、式 (I) で表されるイリジウムヒドリド錯体仕込量の80%まで、その水素化物のプロトンのシグナルが増大した。

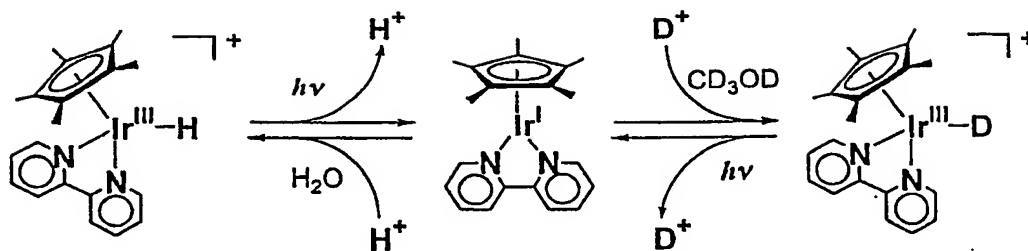
【0048】

以上の結果から、 CD_3OD 中で定常状態でイリジウムヒドリド錯体の水素と重水素との交換が、以下のスキーム 2 :

【0049】

【化4】

スキーム2



【0050】

で表されるように、効率よく起こることがわかる。

【0051】

実施例8

8.2×10^{-3} Mのイリジウムヒドリド錯体 CD_3OD 溶液0.6mL にキセノンランプから微弱な単色光（波長:430nm、光強度:約 10^{-9} einstein \cdot s $^{-1}$ ）を照射した場合、図7(a)に示されるのと同様に、速やかに光水素・重水素(H/D) 交換反応が進行することが認められた。

【0052】

このことから、イリジウムヒドリド錯体は、非常に高感度な光酸発生剤として作用することが確認された。

【0053】

実施例9

イリジウムヒドリド錯体を25℃の水に溶解させたところ、その溶解度は、90mg/水3.5mL(2.6重量%)以上であった。このことから、イリジウムヒドリド錯体は、水に対して高い溶解性を呈することが確認された。また、同様にして、メタノールおよびアセトニトリルに対しても溶解性を調べたが、いずれの溶媒に対しても、水と同様に、高い溶解性を有することが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明のイリジウムヒドリド錯体は、高感度な光酸発生剤として機能し、水や有機溶媒などに対する溶解性に優れるので、化学増幅型フォトレジスト、液晶カラーフィルタ用の酸発生剤として用いることができるほか、写真関連や印刷関連分野などにも幅広く応用しうるものである。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】イリジウムヒドリド錯体の過渡吸収スペクトルの吸光度と波長との関係を示す図である。

【図2】イリジウム錯体の吸光度の経時変化を示す図である。

【図3】(a)はイリジウムヒドリド錯体の過渡吸収スペクトルの吸光度減衰の経時変化を示す図、(b)は(a)から求められた1次反応速度定数のトリフルオロメタンスルホン酸の濃度依存性を示す図である。

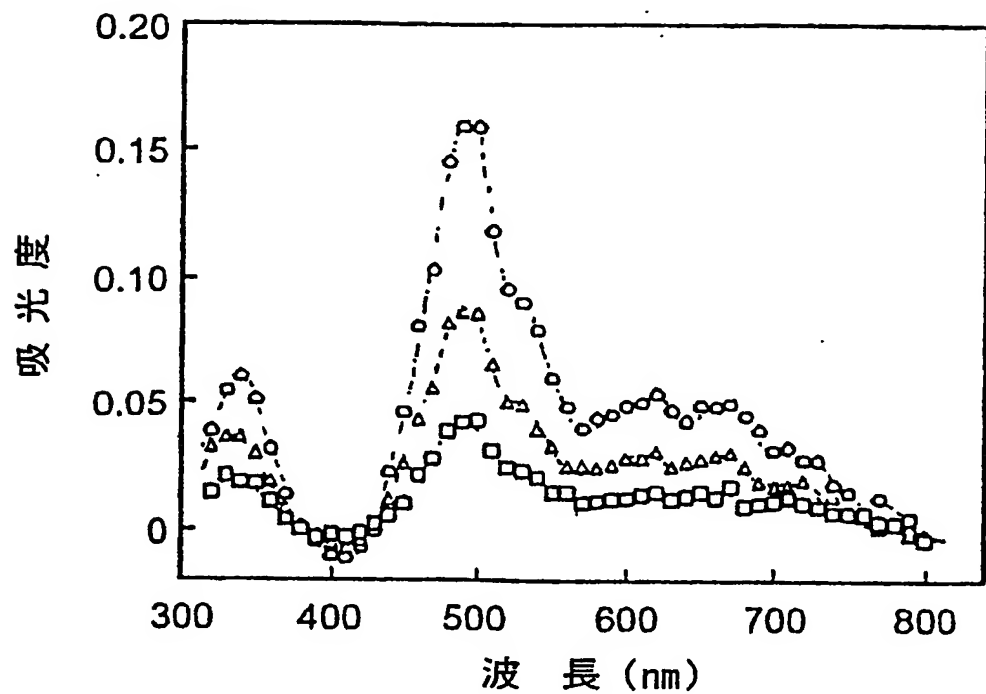
【図4】イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルを示す図である。

【図5】イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長500nmにおける吸光度の増大の経時変化を示す図である。

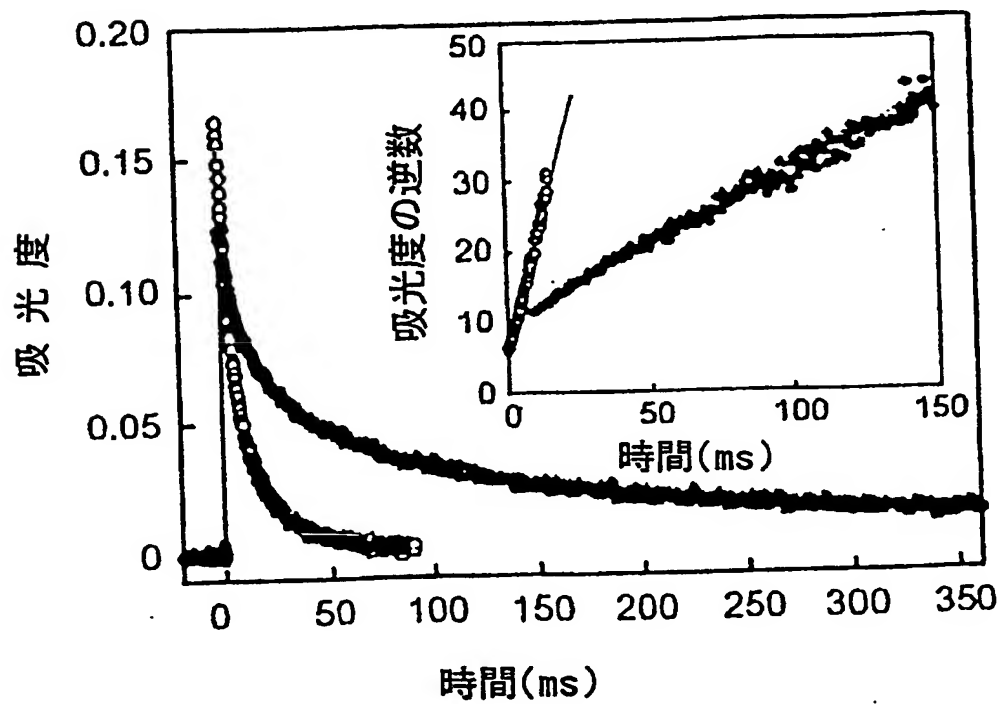
【図6】イリジウムヒドリド錯体のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの波長575nmにおける吸光度の増大の経時変化を示す図である。

【図7】イリジウムヒドリド錯体の濃度の仕込み濃度との比($[1]/[1]_0$)の経時変化を示す図である。

【書類名】 図面
【図 1】

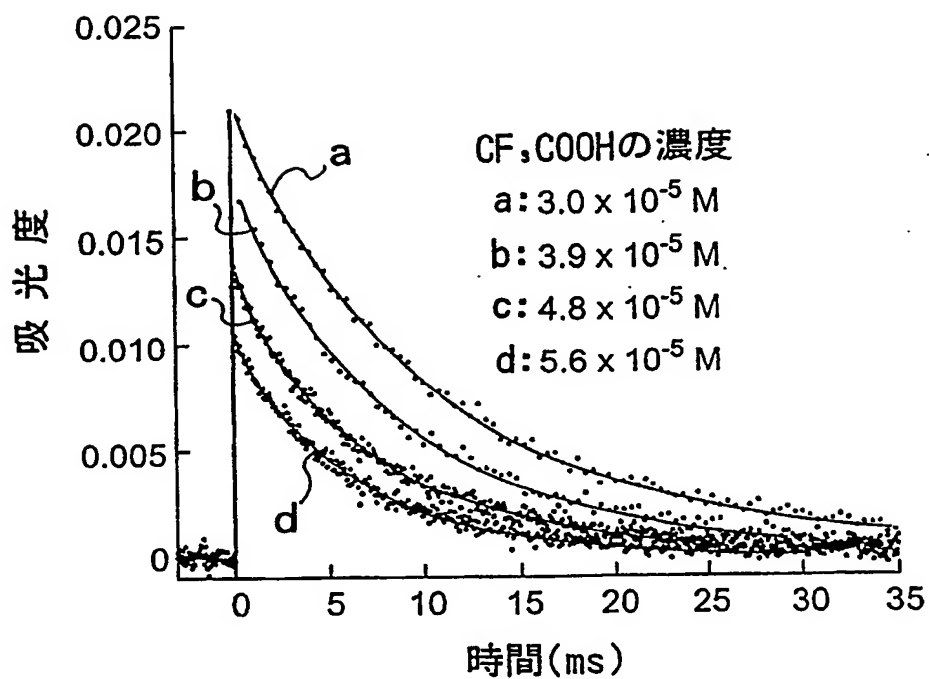


【図 2】

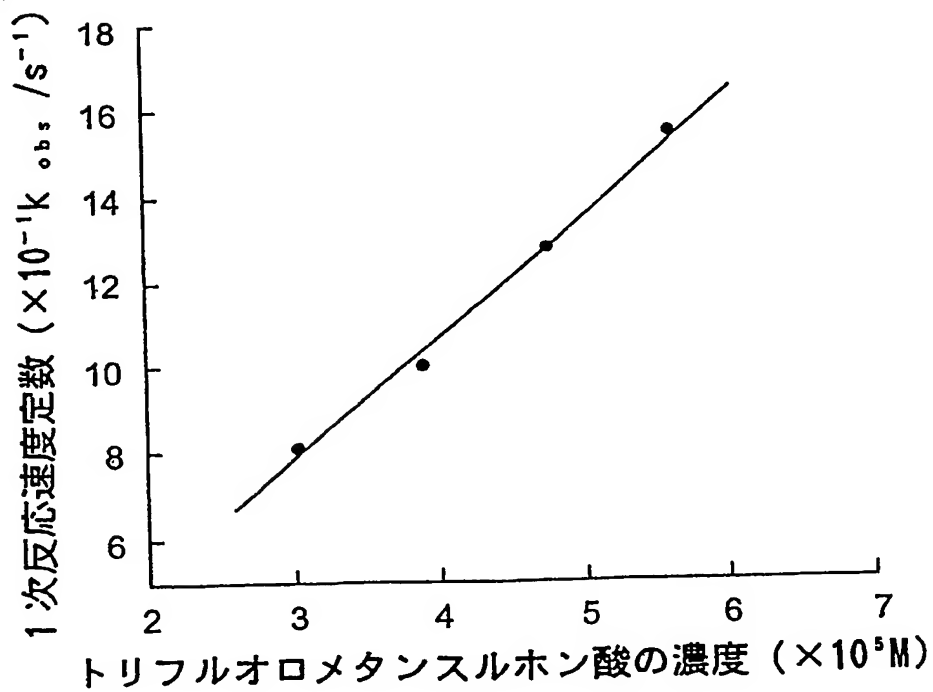


【図3】

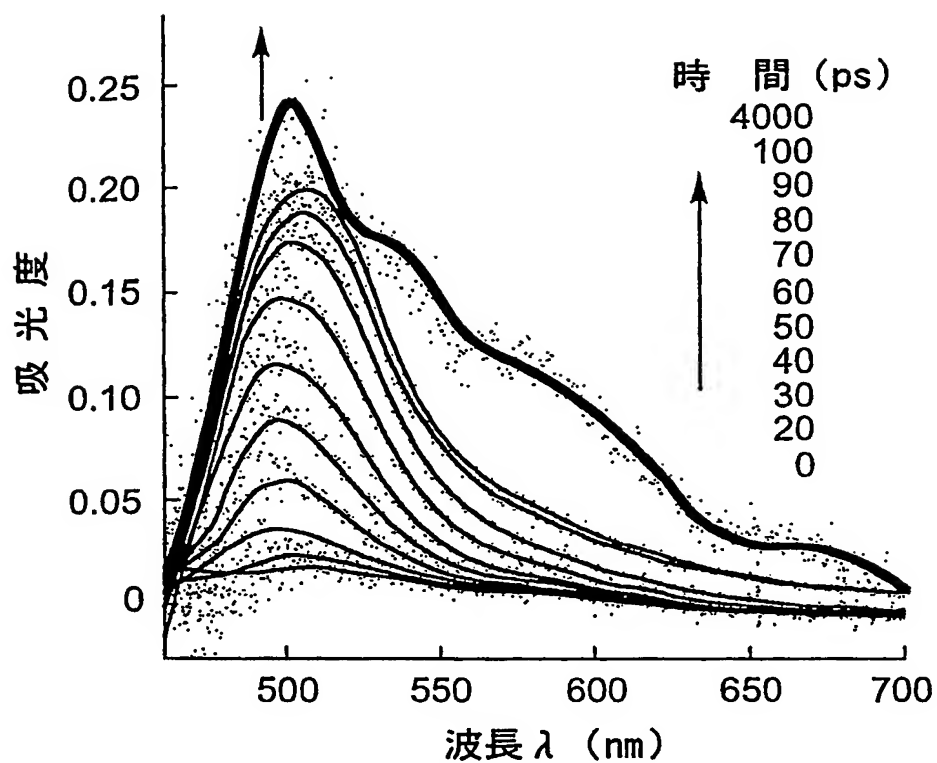
(a)



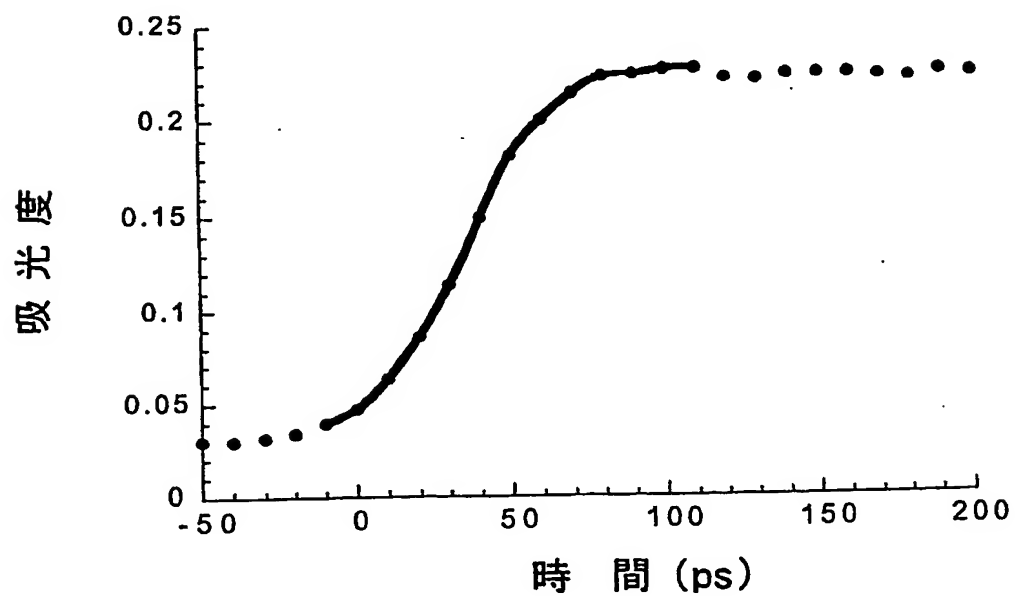
(b)



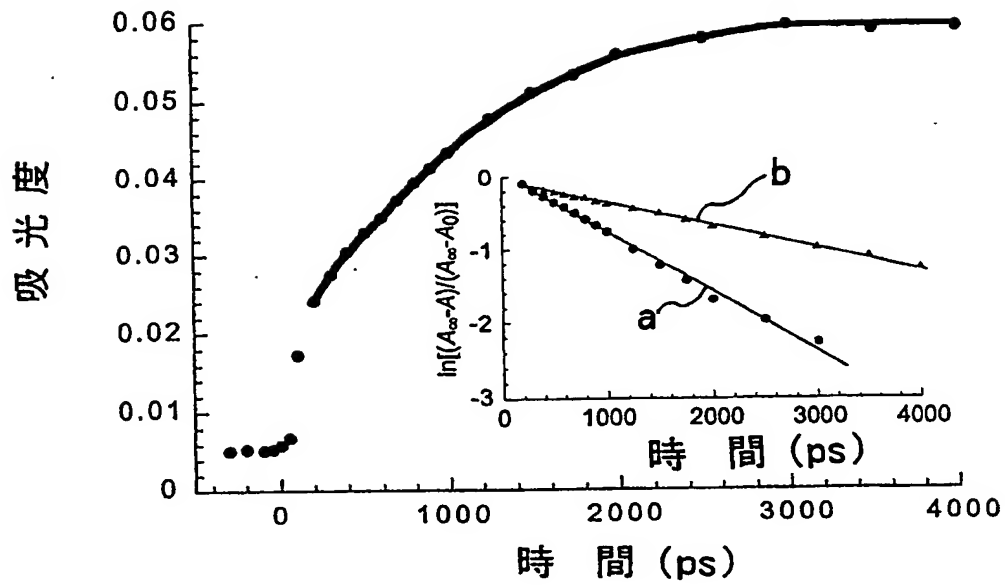
【図 4】



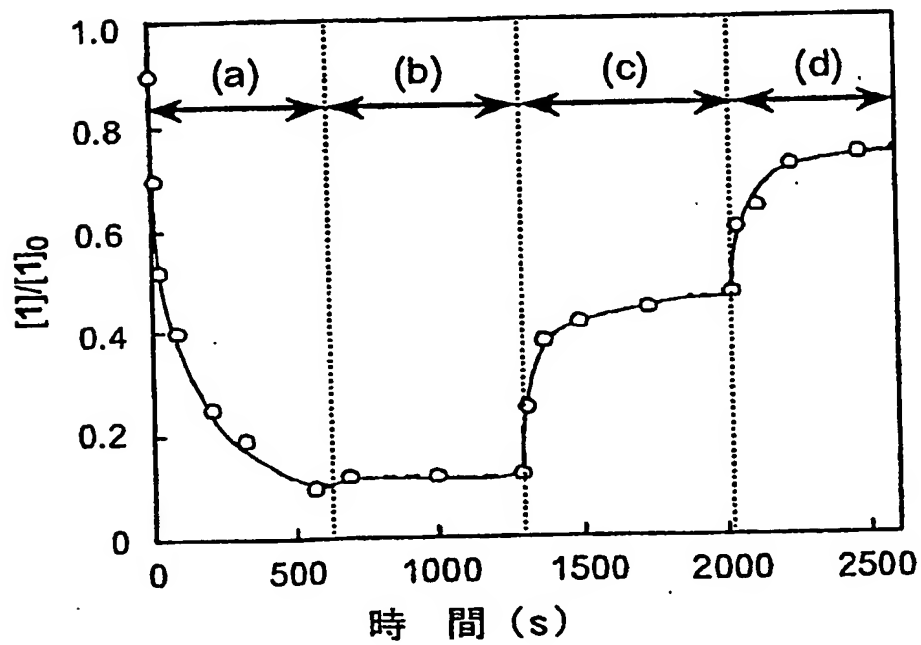
【図 5】



【図 6】



【図 7】



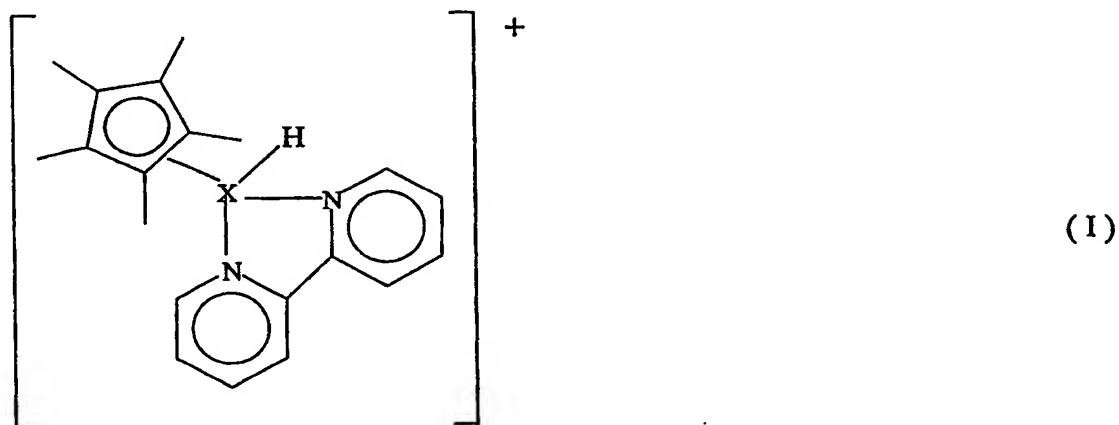
【書類名】要約書

【要約】

【課題】可視光に対して高感度であるとともに、有機溶媒や水に対する溶解性に優れた光酸発生剤を提供すること。

【解決手段】式(I):

【化1】



(式中、Xは、金属原子を示す) で表される金属ヒドリド錯体からなる光酸発生剤。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-338664
【承継人】
【識別番号】 503360115
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】 沖村 憲樹
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか
る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】 登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか
る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2003-338664

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日
[変更理由]

住所
氏名

1998年 2月24日

名称変更

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

科学技術振興事業団



特願 2003-338664

出願人履歴情報

識別番号

[503360115]

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 2003年10月 1日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 独立行政法人 科学技術振興機構 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2004年 4月 1日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 独立行政法人科学技術振興機構 |